

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 43 132 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 43 132.4  
㉑ Anmeldetag: 28. 12. 91  
㉒ Offenlegungstag: 1. 7. 93

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 3/02**  
C 08 J 3/11  
C 08 J 3/05  
// (C 08 L 3/02, 1:02,  
97:02, 77:00, 75:04,  
31:04, 29:04) C 08 K  
5/02, 5/05, 5/07, 5/20,  
5/3415, D 06 M 15/11,  
101:02



DE 41 43 132 A 1

AM-1

#5

⑦① Anmelder:

Technische Universität Dresden, O-8027 Dresden,  
DE

⑦② Erfinder:

Berger, Werner, Prof. Dr.rer.nat.habil., O-8010  
Dresden, DE; Keck, Matthias, Dr.rer.nat., O-8019  
Dresden, DE

⑤④ Verfahren zum Lösen von Stärke allein oder in Kombination mit anderen natürlichen und synthetischen Polymeren

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Stärke unterschiedlicher Herkunft allein oder in Kombination mit anderen natürlichen und synthetischen Polymeren, wie Cellulose, Lignocellulose (Holz), Polyurethane, aliphatische und aromatische Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat. Es wurde gefunden, daß durch Entfernen des chemisch und physikalisch gebundenen Sauerstoffs aus dem System und Scheren eine Vielzahl von Lösungsmitteln für die Auflösung von Stärke unterschiedlicher Herkunft und der anderen genannten Polymere ohne bleibende oder zwischenzeitliche Derivatisierung eingesetzt werden kann. Es können Lösungen mit 10% Stärke (Masseanteil) reproduzierbar hergestellt werden. Die Lösezeiten variieren in Abhängigkeit vom eingesetzten System zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen. Aus der gelösten Stärke können Polymerprodukte hergestellt werden. In Kombination mit anderen Polymerlösungen ist eine breite Produktpalette realisierbar: Textile Materialien (Fasern, Fäden, Flächengebilde), Verpackungsmaterial oder Konservierungsmittel. Indem aus der flüssigen, homogenen Phase gearbeitet werden kann, stehen Rohstoffe für die Herstellung chemischer Derivate der entsprechenden Polymere mit einer sehr gleichmäßigen Substituentenverteilung für die chemische und pharmazeutische Industrie zur Verfügung.

DE 41 43 132 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Stärke unterschiedlicher Herkunft allein oder in Kombination mit anderen natürlichen und synthetischen Polymeren, wie Cellulose, Lignocellulose (Holz), Polyurethane, aliphatische und aromatische Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat.

Stärke ist ein wichtiger Vertreter nachwachsender polymerer Rohstoffe. Sie wird industriell in der Lebensmittelindustrie, in der pharmazeutischen Industrie und als Füllstoff verwendet. Der Einsatz ist eingeschränkt, da bis heute keine effektiven Lösungsmittel bekannt sind, mit denen Stärkelösungen in technologisch relevanten Konzentrationen herstellbar sind. Demzufolge ist auch kein Verfahren bekannt, mit dem Stärke wie andere gelöste Polymere zu einem polymeren Erzeugnis verarbeitet werden kann. Ein Einsatz als Zusatzstoff in fester Form, z. B. im Bereich der textilen Fasern oder Flächengebilde bzw. in der Verpackungsindustrie, führt zu einem unvermeidbar hohen Festigkeitsverlust, so daß industrielle Anwendungen stark eingeschränkt bzw. ausgeschlossen sind.

Ziel der Erfindung ist die industrielle Nutzung des nachwachsenden Rohstoffs Stärke.

Aufgabe der Erfindung ist es, Stärke allein oder in Kombination mit anderen Polymeren zu lösen, um hieraus polymere Erzeugnisse herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel, wie Wasser, O-Basen, Alkohole, Chloroform oder Aceton, allein oder in Kombination eingesetzt werden, während des Lösens bzw. beginnend vor dem Lösen der in den zu lösenden Substanzen chemisch oder physikalisch sorbierte Sauerstoff und weiterer im System Substanz/Lösungsmittel/Reaktionsgefäß vorhandener Sauerstoff durch an sich bekannte Methoden, wie Anlegen eines Vakuums in der Weise, daß die Lösetemperatur unter der Siedetemperatur des Lösungsmittel liegt, und/oder durch vorheriges Evakuieren der zu lösenden Stoffe bei erhöhter Temperatur und/oder durch Gasaustausch mittels Durchleiten eines sauerstofffreien Gasstroms durch das System bzw. durch Gasaustausch unter Druck oder durch Temperung in einer inerten Flüssigkeit bei ca. 110–120°C und Lösungsmittelaustausch unter Sauerstoffausschluß und/oder durch Lösen bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems oder andere an sich bekannte Verfahren zum Eliminieren von Sauerstoff weitestgehend entfernt wird und das System Substanz/Lösungsmittel unterhalb der Homogenitätsgrenze gerührt oder anderweitig geschert wird.

Es wurde gefunden, daß bei Einhalten der o.g. Bedingungen (Entfernen des chemisch und physikalisch gebundenen Sauerstoffs aus dem System und Scheren) eine Vielzahl von Lösungsmitteln für die Auflösung von Stärke unterschiedlicher Herkunft und der anderen o. g. Polymere ohne bleibende oder zwischenzeitliche Derivatisierung eingesetzt werden kann. Es werden in jedem Fall klare rückstandsfreie Lösungen erhalten.

Als mögliche Lösungsmittel haben sich O-Basen, wie DMF (Dimethylformamid), DMAc (Dimethylacetamid) und NMP (N-Methylpyrrolidon), Alkohole, wie Ethanol, Methanol, Isopropanol, Glycerin, Tertiärbutanol, Heptanol und Cyclohexanol, Wasser, Chloroform und Aceton erwiesen.

Ein Zusatz anorganischer Salze, wie  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  und  $LiCl$  vor der Lösungsmittelzugabe

oder gleichzeitig mit dem Lösungsmittel begünstigt den Löseprozeß. Er wird wesentlich beschleunigt.

Die zu eliminierende Gasmenge setzt sich aus den physikalisch in der Stärke und im Lösungsmittel gebundenen Gasanteilen und einer chemisorptiv gebundenen Restmenge zusammen.

Das Lösen wird durch Rühren bzw. anderweitiges Scheren unterstützt. Dabei kommt es darauf an, ständig einen Konzentrationsgradienten zur Diffusion bzw. Koaleszenz der Gasblasen zu erhalten, d. h., das System Substanz/Lösungsmittel auf der einen Seite wirksam zu scheren und andererseits aber nicht "homogen zu rühren".

Die Geschwindigkeit der Gaseliminierung wird von der Salzkonzentration beeinflusst. Sie ist am höchsten, wenn das System quantitativ durchsolvasiert ist. Die hierfür notwendige Lösungsmittelkonzentration ergibt sich bei gegebener Salz- und Stärkekonzentration nach der Beziehung

$$\text{mol Lösungsmittel} = \text{mol Kation} \cdot \text{Solvatzahl Kation} + \text{mol Anion} \cdot \text{Solvatzahl Anion} - \text{mol Anhydroglucoseeinheit.}$$

Die einzelnen Solvatzahlen ergeben sich aus entsprechenden Literaturwerten (Zakirov, I.Z.; Khimiya Khim. Teknol. Vysokomol. Soed., Taschkent, 36–46, 1981) und eigenen Bestimmungen mit Hilfe UV-spektroskopischer Methoden (gemäß GB-PS 11 44 048).

Für die Sauerstoffeliminierung sind verschiedene Möglichkeiten bekannt. Eine günstige Variante ist hierbei ein Vorevakuieren der Stärkeprobe, verbunden mit einem nachfolgenden Lösen in einem der erfindungsgemäßen Lösungsmittel unter Vakuum bei Temperaturen kleiner der Siedetemperatur des Lösungsmittel und gleichzeitigem Rühren. Anstelle des Lösens im evakuierten System kann während des Lösevorganges auch ein Inertgasstrom ( $CO_2$ ,  $N_2$ , He oder Ar) durch das System geleitet werden (bei gleichzeitigem Rühren). Die Auflösung wird beschleunigt, wenn die eingesetzten Lösungsmittel vorher entgast werden. Ein ähnlicher Effekt wird erreicht, wenn die Polymerprobe vorher in einer inerten Flüssigkeit bei Temperaturen von ca. 110–120°C getempert wird.

Eine weitere Möglichkeit, um eine vollständige Stärkeauflösung zu erzielen, besteht darin, den Löseprozeß in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems bei gleichzeitiger homogener Durchmischung durchzuführen. Der erreichbare Effekt ist durch Anlegen eines Vakuums zu beschleunigen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Stärke direkt gelöst werden. Das Lösen wird durch Voraktivieren beschleunigt.

Vorzugsweise wird vorgequollene Stärke nach Lösungsmittelaustausch im molaren Verhältnis Lösungsmittel: Anhydroglucoseeinheit = 3:1 abgepreßt und verschlossen zwischengelagert. Dabei lockert sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel nach 1–6 Tagen die Struktur auf. Eine solcherart vorbehandelte Stärkeprobe läßt sich bei Wiedereintragen in ein Lösungsmittel-Salz-System, gekoppelt mit einer Evakuierung bei erhöhter Temperatur, unmittelbar auflösen. Bei genau eingestelltem Abpreßgrad kann bei Raumtemperatur gearbeitet werden, bei geringeren Abpreßgraden muß die Temperatur gesenkt und das System gegebenenfalls eingefroren werden.

Andere an sich bekannte Voraktivierungsmethoden sind

— Voraktivieren im siedenden Lösungsmittel

- mechanische Desaggregation der Stärkeprobe
- Anwendung von Gefrier-Auftau-Zyklen.

Unter den gegebenen Bedingungen können Lösungen mit 10% Stärke (Masseanteil) reproduzierbar hergestellt werden. Die Qualität der erhaltenen Lösungen wurde jeweils mikroskopisch beurteilt. Der Lösevorgang wurde als abgeschlossen betrachtet, wenn bei 200facher Vergrößerung mikroskopisch keine Rückstände nachgewiesen werden konnten und gleichzeitig eine homogene, zu einer Folie regenerierbarer Film gebildet werden konnte. Die Lösezeiten variieren in Abhängigkeit vom eingesetzten System zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen.

Hybridlösungen sind unter den genannten Bedingungen ebenfalls stabil. Bei der Herstellung der Hybridlösungen wird so vorgegangen, daß beide Polymere (z. B. Stärke und PAN) separat im gewählten Lösungsmittel gelöst werden und entsprechende Mengen dieser Lösungen miteinander vermischt werden. Bei einer Polymergesamt-konzentration von kleiner 8% (Masseanteil) sind über den gesamten Mischungsbereich klare Lösungen zugänglich. Es ist aber ebenso möglich, gleichzeitig zwei verschiedene Polymere in einem Lösungsmittel zu lösen.

Aus der gelösten Stärke können Polymerprodukte hergestellt werden. In Kombination mit anderen Polymerlösungen ist eine breite Produktpalette realisierbar: Textile Materialien (Fasern, Fäden, Flächengebilde), Verpackungsmaterial oder Konservierungsmittel. Indem aus der flüssigen, homogenen Phase gearbeitet werden kann, stehen Rohstoffe für die Herstellung chemischer Derivate der entsprechenden Polymere mit einer sehr gleichmäßigen Substituentenverteilung für die chemische und pharmazeutische Industrie zur Verfügung.

#### Ausführungsbeispiele

1. 10 g Stärke werden in 90 g Wasser bei ca. 25°C unter Rühren eingetragen. Nach längerem Rühren beginnt die Auflösung. Die Scherbedingungen sind dabei so bemessen, daß unterhalb der Homogenitätsgrenze gearbeitet wird. Das Rühren wird beendet, wenn eine transparente, rückstandsfreie Polymerlösung vorliegt.
2. 6,5 g Stärke werden mit ca. 2,5 g Wasser angefeuchtet und homogenisiert. Die Probe wird im geschlossenen Gefäß ca. 24 h zwischengelagert und anschließend in 90 g Wasser unter Rühren eingetragen und im weiteren wie in Beispiel 1 aufgelöst. Die Auflösezeiten liegen deutlich unter denen in Beispiel 1.
3. 6,5 g Stärke werden mit ca. 2,5 g Wasser angefeuchtet und homogenisiert. Die Probe wird im geschlossenen Gefäß ca. 24 h zwischengelagert und unter Anlegen eines Wasserstrahlvakuums ca. 1 h evakuiert. Anschließend wird 90 g vorher entgastes Wasser langsam unter Rühren hinzugefügt und die Probe bis zur vollständigen Auflösung geschert.
4. 6,5 g Stärke werden mit ca. 2,5 g Wasser angefeuchtet und homogenisiert. Die Probe wird im geschlossenen Gefäß ca. 24 h zwischengelagert und anschließend in 90 g Wasser unter Rühren eingetragen. Danach wird die Probe auf ca. 65°C unter Rühren aufgeheizt und ca. 2 h auf dieser Temperatur gehalten. Die Auflösung erfolgt nach Abkühlen unter Scheren bei 25°C.

5. 6,5 g Stärke werden mit ca. 2,5 g Wasser angefeuchtet und homogenisiert. Die Probe wird im geschlossenen Gefäß ca. 24 h zwischengelagert und anschließend in 90 g Wasser unter Rühren eingetragen. Während der Auflösung wird ununterbrochen ein Stickstoffstrom durch das System geleitet. Die Auflösung wird deutlich beschleunigt.

6. Analog Beispiel 4. Während des Temperns wird ein Inertgasstrom durch die Probe geleitet. Gegenüber Beispiel 4 wird beschleunigt aufgelöst.

7. Analog Beispiel 1. Die Probe wird bei 0 bis 4°C geschert. Die Stärke wird gegenüber Beispiel 1 schneller aufgelöst.

8. Analog Beispiel 5. Nach der Zwischenlagerung wird das Wasser gegen Dimethylsulfoxid (DMSO) ausgetauscht und die Probe in DMSO eingetragen und unter Rühren gelöst.

9. Analog Beispiel 4. Nach der Zwischenlagerung wird das Wasser gegen Glycerin ausgetauscht und die Stärke unter Rühren gelöst.

10. Analog Beispiel 4. Nach der Zwischenlagerung wird das Wasser gegen DMAc ausgetauscht und in einer 5 Gew.-% LiCl enthaltenden DMAc-Lösung gelöst.

11. Analog Beispiel 5. Die Probe besteht aus Stärke und Cellulose (Buchensulfit, DP etwa 700). Sowohl die Stärke als auch die Cellulose werden gelöst.

12. Analog Beispiel 11. Anstelle der Cellulose wird zusätzlich zur Stärke Polyamidpulver eingesetzt und ebenfalls gelöst.

13. Analog Beispiel 5. Eine Stärkeprobe (5 Gew.-%) und eine Celluloseprobe (5 Gew.-%) werden separat gelöst. Die getrennt hergestellten Lösungen werden in unterschiedlichen Anteilen unter Rühren gemischt. In allen Mischungsverhältnissen entstehen klare, transparente Lösungen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Lösen von Stärke allein oder in Kombination mit anderen natürlichen und synthetischen Polymeren, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel eingesetzt werden, während des Lösens bzw. beginnend vor dem Lösen der in den zu lösenden Substanzen sorbierte Sauerstoff weitestgehend entfernt und das System Substanz/Lösungsmittel unterhalb der Homogenitätsgrenze gerührt oder anderweitig geschert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei einer Temperatur von 10°C bis 25°C gelöst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Lösungsmittelzugabe oder gleichzeitig mit dem Lösungsmittel ein Halogenid oder ein anderes in dem Lösungsmittel gut solvatisiertes anorganisches Salz zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Stärke oder/und das andere Polymer voraktiviert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Stärke und ein anderes Polymer getrennt gelöst und die Lösungen gemischt werden.